

jp10182190/pn

L4 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN  
ACCESSION NUMBER: 1998-182190 JAPIO  
TITLE: TRANSPARENT BLACK ELECTROCONDUCTIVE FILM  
INVENTOR: HAYASHI TOSHIHARU; NISHIHARA AKIRA  
PATENT ASSIGNEE(S): MITSUBISHI MATERIALS CORP  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----				
***JP 10182190***	A	19980707	Heisei	C03C017-34

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1996-338337 19961218  
ORIGINAL: JP08338337 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1996-338337 19961218  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 1998

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C03C017-34  
SECONDARY: C09D001-00; C09D005-24; G02B001-11; G09F009-00;  
H01B001-22; H01B005-14; H01J009-20; H01J029-88;  
H05K009-00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart low reflecting, high contrast and electromagnetic wave shielding properties to a transparent black electroconductive film by forming a lower layer containing a metallic fine powder and a black powder and a siliceous upper layer on the lower layer in a siliceous matrix on the surface of a transparent substrate.

SOLUTION: This transparent black electroconductive film is a two-layer film composed of a lower layer containing an electroconductive powder in a siliceous matrix and a siliceous upper layer free of the powder. Since the lower layer is an electroconductive layer densely containing the powder, the refractive index thereof is high, whereas the upper layer has a low refractive index. When an electroconductive film having the two-layer film constitution is formed on the glass surface of a cathode-ray tube front panel, the following effects are obtained: The leakage of electromagnetic waves, sticking of dust and reflecting in of an external image deteriorating the visibility are prevented or reduced while maintaining the color tone of an image good. The contrast of the image is raised and the haze is good without darkening the image to a greater extent than that is necessary.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182190

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34 Z
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00
5/24		5/24
G 0 2 B 1/11		G 0 9 F 9/00 3 1 8 Z
G 0 9 F 9/00	3 1 8	H 0 1 B 1/22 B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平8-338337

(22) 出願日 平成8年(1996)12月18日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 透明黒色性導電膜

(57) 【要約】

【課題】 ブラウン管表面に、可視光最低反射率が1 % 以下、ヘーズが1 % 以下、全可視光線透過率が60 % 以上で、表面抵抗が最高で $10^9 \Omega / \square$ 台と低く、厳しい電磁波シールド性の要求を満たしうる透明黒色性導電膜を形成して、外部映像の映り込みによる視認性低下の防止、コントラストの向上、電磁波漏洩の防止を図る。

【解決手段】 皮膜が、アコキシシランから形成されたシリカ質マトリックス中に、いずれも平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の金属微粉末と黒色粉末（例、チタンブラック）とを含有する下層と、その上に設けたシリカ質の上層とからなる2層構造を有する。下層形成用の塗料中にアルコキシチタンまたはチタンカップリング剤を少量含有させてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基体の表面に設けたシリカ質マトリックス中に金属微粉末と黒色粉末とを含有する下層と、その上に設けたシリカ質の上層とからなる、低反射性、高コントラスト性、電磁波シールド性を備えた透明黒色性導電膜。

【請求項 2】 黒色粉末がチタンブラックである請求項 1 記載の透明黒色性導電膜。

【請求項 3】 透明基体がブラウン管のフロントパネルである請求項 1 または 2 記載の透明黒色性導電膜。

【請求項 4】 金属微粉末が、Fe、Co、Ni、Cr、W、Al、In、Zn、Pb、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Cu、Pt、Ag および Au よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上の金属、ならびに／またはこれらの金属の合金、ならびに／またはこれらの金属および／もしくは合金の混合物からなる、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の透明黒色性導電膜。

【請求項 5】 金属微粉末と黒色粉末との合計量に対して 5～97 重量%の割合で金属微粉末を含有し、下層の膜厚が 20～1000 nm である、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の透明黒色性導電膜。

【請求項 6】 下層が、金属微粉末と黒色粉末に加えて、アルコキシチタンおよびその加水分解物ならびにチタンカップリング剤よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のチタン化合物を、金属微粉末と黒色粉末との合計量に対して 0.1～5 重量%の量で含有する塗料から形成されていることを特徴とする、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の透明黒色性導電膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ブラウン管などの透明基体に帯電防止、電磁波シールド、映り込みの防止などの機能を付与するのに適した、低反射性で高コントラスト性の透明黒色性導電膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 TV や各種ディスプレイ用 CRT を含むブラウン管の画像表示部であるフロントパネルガラスの表面には、静電気によりほこりが付着し易く、また表面が高反射性であるため、スクリーンへの外部の光の反射や外部映像の映り込みにより画像が不明瞭になるといった問題点がある。また、最近ではブラウン管から出る電磁波の人体に対する影響が懸念されるようになり、低周波の漏洩電磁波に対する規格も各国で制定されるようになってきた。

【0003】 ほこりの付着防止や電磁波の漏洩防止には、帯電防止効果や電磁波シールド効果のある透明導電膜をスクリーン外面に形成する手段が一般に採用されてきた。映り込みの防止対策としては、スクリーンのガラス表面をフッ酸等を用いて微細凹凸処理して光を散乱させるノングレアー処理が一般に行われてきた。しかし、

ノングレアー処理は画像の解像度を悪化させ、視認性が低下するという問題がある。

【0004】 そのため、最近では高屈折率の透明導電膜の上に低屈折率の透明オーバーコート膜を形成した 2 層膜によって、帯電防止（ほこり付着防止）と映り込み防止の両方の機能を付与することが試みられている。このような 2 層膜では、高屈折率膜と低屈折率膜の屈折率差が大きければ、上層の低屈折率膜表面からの反射光が下層の高屈折率膜との界面からの反射光の干渉によって打ち消され、結果として映り込みが防止される。この透明導電膜の導電性が高い場合には、電磁波シールド効果も同時に付与される。

【0005】 例えば、特開平 5-290634 号公報には、Sb ドープ酸化錫（ATO）微粉末を界面活性剤を用いて分散させたアルコール分散液をガラス基体に塗布し、乾燥して、従来の導電性の屈折率（1.50～1.54）より高い屈折率（1.55～2.0）を持った導電膜を形成し、その上にフッ化マグネシウム（1.38）を含有していてもよいアルコキシシランから形成されたシリカ（1.45）の低屈折率膜を形成することによって、反射率を 0.7 % まで低減させた 2 層膜が提案されている。

【0006】 特開平 6-12920 号公報には、基体上に形成した高屈折率層－低屈折率層の光学的膜厚  $nd$ （ $n$ ：膜厚、 $d$ ：屈折率）をそれぞれ  $1/2\lambda - 1/4\lambda$ （ $\lambda$ ＝入射光の波長）とした場合に低反射性となることが記載されている。この公報によれば、高屈折率層は ATO または Sn ドープ酸化インジウム（ITO）微粉末を含有するシリカ質の膜であり、低屈折率層はシリカ膜である。

【0007】 特開平 6-234552 号公報にも ITO 含有シリケート高屈折率導電膜－シリケートガラス低屈折率膜からなる 2 層膜が開示されている。特開平 5-107403 号公報には、導電性微粉末と Ti 塩を含有する液を塗布して形成した高屈折率導電膜と低屈折率膜との 2 層膜が記載されている。

【0008】 特開平 6-344489 号公報には、ATO 微粉末と黒色導電性微粉末（好ましくはカーボンブラック微粉末）とからなる、固形分が密に充填された高屈折率の第 1 層膜と、その上に形成したシリカ質の低屈折率膜とからなる、黒色味を帯びた 2 層膜が開示されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ATO や ITO といった半導体性の導電性粉末を使用した透明導電膜では、電磁波シールド効果を生ずるように低抵抗化することが困難であるか、或いは電磁波シールド効果を生ずるために低抵抗化できても、それにより透明性が著しく阻害される。特に最近では、ブラウン管からの漏洩電磁波に対する規格がより厳しくなり、上述した従来技術では電磁波シールド効果が不十分で対応が困難になっており、より低抵抗で電磁波シールド効果の大きい透明導電膜が求められている。

【0010】本発明の目的は、高水準の電磁波シールド効果を発揮するように低抵抗化され、しかもブラウン管の視認性を阻害しない透明性と低ヘーズ値を保持し、ブラウン管に高コントラストと外部映像の映り込み防止機能を付与することができる低反射性を備えた、透明黒色性導電膜を提供することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ブラウン管の電磁波シールド性に対する最近の厳しい規格を考慮すると、透明導電膜に使用する導電性粉末として、ATOやITOといった半導体性の無機微粉末ではなく、より導電性が高い金属微粉末の使用が望ましいとの結論に達し、さらに検討を進めた結果、金属微粉末と黒色粉末とを含有する下層の透明導電膜にシリカ質の低屈折率の上層皮膜を設けた2層膜により上記目的を達成することができることを見出した。

【0012】ここに、本発明は、透明基体の表面に設けたシリカ質マトリックス中に金属微粉末と黒色粉末とを含有する下層と、その上に設けたシリカ質の上層とからなる、低反射性、高コントラスト性、電磁波シールド性を備えた透明黒色性導電膜である。好適態様にあつては、上記黒色粉末はチタンブラックであり、上記透明基体はブラウン管の画像表示部である。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の透明黒色性導電膜を形成する透明基体は特に制限されず、低反射性と電磁波シールド性を付与することが望ましい任意の透明基体でよい。代表的な透明基体はガラスであるが、透明プラスチック等の基体上に本発明の透明黒色性導電膜を形成することもできる。

【0014】前述したように、低反射性と電磁波シールド性の付与が特に求められている透明基体は、TVやコンピュータ等の表示装置として使用されるブラウン管のフロントパネルである。本発明の透明黒色性導電膜は、低反射性と電磁波シールド性(低抵抗)に加えて、コントラスト性が高いという特徴を持つ。従って、この導電膜をブラウン管フロントパネルのガラス表面に形成すると、画像の色調を良好に保持したまま、健康に有害でコンピュータの誤動作の原因ともなる電磁波の漏洩と、ほこりの付着と、視認性を悪化させる映り込みとを防止ないし低減でき、画像のコントラストを高くすることができる。また、ヘーズも良好であり、必要以上に画像を暗くすることもない。

【0015】本発明の透明黒色性導電膜は、シリカ質マトリックス中に導電性粉末を含有する下層と、粉末を含有しないシリカ質の上層とからなる2層膜である。下層は金属微粉末と黒色粉末とを密に含有する導電層であるため屈折率が高いのに対し、上層は低屈折率である。この2層膜構成により、本発明の透明黒色性導電膜は、低反射性、低抵抗、高コントラスト性という特性を有し、上

記の機能を発揮することができる。

【0016】本発明の透明黒色性導電膜において、下層の導電層のシリカ質マトリックスと、シリカ質の上層は、いずれもアルコキシシラン(より広義には、加水分解性シラン化合物)から形成することができる。

【0017】アルコキシシランとしては、少なくとも1個、好ましくは2個以上、さらに好ましくは3個以上のアルコキシ基を有する任意の1種または2種以上のシラン化合物が使用できる。加水分解性の基としてハロゲン含有するハロシラン類も、アルコキシシランと一緒に、またはアルコキシシランに代えて使用することができる。

【0018】アルコキシシランの具体例としては、テトラエトキシシラン(=エチルシリケート)、テトラプロポキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、クロロトリメトキシシラン、各種のシランカップリング剤(例、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン)などが挙げられる。好ましいのは、最も安価で容易に加水分解するエチルシリケートである。

【0019】アルコキシシランからなる皮膜は、加水分解を受けるとアルコールが脱離し、生成したOH基同士が縮合して、シリカゾルになる。このゾルを加熱して焼付けると、縮合がさらに進んで最終的に硬質のシリカ(SiO<sub>2</sub>)皮膜になる。従って、アルコキシシランは、無機皮膜形成剤としてシリカ質皮膜を形成するのに利用でき、粉末と一緒に皮膜化した場合には、粉末を結合する無機バインダーとして機能して、皮膜のマトリックスを構成することになる。なお、ハロシランも加水分解により同様に最終的にシリカ皮膜を形成できるが、以下ではアルコキシシランを使用するものとして説明する。

#### 【0020】下層導電層

本発明の透明黒色性導電膜の下層導電層は、シリカ質マトリックス中に金属微粉末と黒色粉末とを含有する。シリカ質マトリックスは、前述したように、アルコキシシランから形成することができる。

【0021】金属微粉末としては、アルコキシシランの皮膜形成性に悪影響を及ぼさない限り、任意の金属もしくは合金の粉末、または金属および/もしくは合金粉末の混合物が使用できる。金属微粉末の材質として好ましいのは、Fe、Co、Ni、Cr、W、Al、In、Zn、Pb、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Cu、Pt、AgおよびAuよりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の金属、ならびに/ま

たはこれらの金属の合金、ならびに／またはこれらの金属および／もしくは合金の混合物である。これらの中で特に好ましい金属種は、Ni、W、In、Zn、Sn、Pd、Cu、Pt、Ag、およびAuであり、最も好ましいのは低抵抗のAgである。好ましい合金は、Cu-Ag、Ni-Ag、Ag-Pd、Ag-Sn、Ag-Pbなどの銀合金であるが、これに限定されるものではない。また、Agと他の金属（例、W、In、Sn、Pb、Cu、Bi等）との混合物も金属微粉末として好ましい。

【0022】金属微粉末には、P、B、C、N、Sなどの1種もしくは2種以上の非金属、またはNa、Kなどのアルカリ金属および／もしくはMg、Caなどのアルカリ土類金属の1種もしくは2種以上が固溶していてもよい。

【0023】金属微粉末の粒径は、導電膜の透明性を阻害しないような粒径とする。この意味で、好ましい金属微粉末は、平均一次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以下のものである。かかる平均粒径を有する金属微粉末は、コロイド生成の手法（例、保護コロイドの存在下で金属化合物を適当な還元剤により金属に還元させる）を利用して製造することができる。金属微粉末の粒子形状は特に制限されず、球状、不規則形状、扁平状、針状などのいずれでもよい。

【0024】導電性粉末として、金属微粉末に加えて、ITOやATOなどの無機酸化物系の透明導電性微粉末（平均一次粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のもの）を併用することもできる。その場合でも、導電性粉末の半分以上が金属微粉末となるようにすることが好ましい。

【0025】黑色粉末は、本発明の透明導電膜に黑色性を付与するために配合する。黑色粉末としては、導電性を有する黑色粉末の方が好ましいが、本発明においては、共存する導電性の高い金属微粉末により十分に導電性が付与されるため、黑色粉末は導電性を持たないものでもよい。黑色粉末の平均一次粒子径は特に制限されないが、透明性を著しく阻害しないように $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。

【0026】導電性を持つ黑色粉末としては、チタンブラック、黒鉛粉末、マグネタイト粉末( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、カーボンブラックなどが挙げられる。中でも、チタンブラックが可視光吸収性が特に高いことから最も好ましい。チタンブラックは、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{N}_y$  ( $0.7 < x < 2.0$ 、 $y < 0.2$ )で示される組成を持つ酸化チタンの粉末であり、結晶格子内に酸素欠陥があるため、導電性を示す。特に好ましいチタンブラックは、上記組成においてxが $0.8 \sim 1.2$ のものである。導電性を持たない黑色粉末としてはAgO等が挙げられる。

【0027】金属微粉末と黑色粉末との配合割合は、金属微粉末：黑色粉末の重量比で、 $5:95 \sim 97:3$ の範囲内とすることが好ましい。この重量比は、より好ましくは、 $15:85 \sim 95:5$ である。この金属微粉末の一部は、

前述したように、ATOやITO等の無機酸化物系の透明導電性粉末で代替してもよい。

【0028】金属微粉末の量が少なすぎると、電磁波シールド性の確保に十分な低抵抗化が不可能となる上、黑色粉末の量が多くなるため膜の透明性（可視光透過率）が低下する。黑色粉末の量が少なすぎると、可視域の分光反射率曲線（反射スペクトル）に見られる短波長側と長波長側での反射率の増大が急激になり、目的とする可視光最低反射率 $1.0\%$ 以下という低反射性は達成されても、反射光が青～紫味または赤～黄色味を帯びてしまい、視感度が著しく損なわれる。

【0029】下層の導電層におけるシリカ質マトリックスの量は、金属微粉末と黑色粉末とを結合するのに十分な量であればよい。この導電層はシリカ質の上層で被覆されるので、特に高い膜強度や硬度を必要としない。一般に、粉末の結合に必要なシリカ質マトリックスの量は $15\text{重量}\%$ 以下で十分であり、場合によっては $1\text{重量}\%$ 程度の少量でもよい。この量は好ましくは $5 \sim 10\text{重量}\%$ である。

#### 【0030】透明黑色性導電膜の形成方法

シリカ質マトリックス中に金属微粉末と黑色粉末を含有する下層の導電層は、アルコキシシラン（これは予め加水分解させておいてもよい）の溶液中に金属微粉末と黑色粉末とを分散させた塗料を透明基体の表面に塗布し、加熱して塗膜を焼付ける（アルコキシシランをシリカ質に転化させる）ことにより形成することができる。その後、上層形成用のアルコキシシランの溶液からなる塗料を塗布し、加熱して塗膜を焼付け上層のシリカ質皮膜を形成すると、本発明の2層構造の透明黑色性導電膜が形成される。以下、この方法を第1の方法とする。

【0031】別の第2の方法として、無機バインダーとして機能するアルコキシシランを含有しない塗料、即ち、溶媒中に金属微粉末と黑色粉末とを分散させた塗料を使用して、下層導電層を形成することもできる。この塗料を透明基体の表面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させると、マトリックスを含まず、実質的に金属微粉末と黑色粉末だけからなり、粒子間の空間が空隙となっている、粉末皮膜が基体表面に形成される。金属微粉末と黑色粉末はいずれもサブミクロンの微粒子からなり、凝集性が強いいため、バインダーが存在しなくても皮膜化できる。

【0032】その後、第1の方法と同様に、上層形成用のアルコキシシランの溶液からなる塗料を塗布すると、塗布した溶液の一部は下層の粒子間の空隙に浸透し、粒子を結合するバインダーとして機能する。この時のアルコキシシラン溶液の塗布は、下層皮膜中に浸透しきれなかった溶液が、下層皮膜の上に残るように行う。次いで加熱して皮膜を焼付け、アルコキシシランをシリカ質に転化させると、下層の粒子間に浸透したアルコキシシランは、粒子間の空隙を埋めるシリカ質マトリックスとな

り、浸透しきれなかったアルコキシシランは上層のシリカ質皮膜を形成し、本発明の2層構造の透明黒色性導電膜が得られる。

【0033】この第2の方法では、最初にバインダーのない状態で粉末を皮膜化するため、導電性の金属微粉末の粒子同士が、間にシリカを介在させずに直接接触するので、電子パス構造が形成され易く、低抵抗化に有効である。また、時間とエネルギーコストのかかる焼付け工程が1回で済むので、製造工程が単純化される。

【0034】第1の方法：第1の方法では、下層の導電層の形成に用いる塗料は、アルコキシシランの溶液に、金属微粉末と黒色粉末とを分散させることにより調製される。この粉末の分散は、塗料の製造に一般に使用される慣用手段により達成できる。アルコキシシランの量は、 $\text{SiO}_2$ 換算で、金属微粉末と黒色粉末の合計量100重量部に対して1~18重量部の範囲内が好ましい。

【0035】溶媒は、アルコキシシランを溶解することができれば特に制限されないが、好ましい溶媒は、1種もしくは2種以上のアルコールまたはアルコールと他の相溶性有機溶媒および／もしくは水との混合溶媒からなるアルコール性溶媒である。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどの1価アルコールのほか、2-メトキシエタノールなどのアルコキシアルコールも単独で、または1価アルコールと混合して使用できる。

【0036】アルコキシシランは予め加水分解させて、塗料に使用することもできる。それにより、塗布後の焼付けを短時間で完了させることができる。この場合の加水分解は、反応を促進させるため、酸触媒（例、塩酸などの無機酸、またはp-トルエンスルホン酸などの有機酸）と水の存在下で行うことが好ましい。アルコキシシランの加水分解は、室温ないし加熱下で行うことができ、好ましい反応温度は20~80℃の範囲内である。

【0037】好適態様にあつては、この塗料はさらに、アルコキシチタン（これも加水分解物であってもよい）およびチタンカップリング剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のチタン化合物を含有する。このチタン化合物は膜補強剤として作用し、下層の導電層における金\*

\* 属微粉末および黒色粉末の粒子間の結合性を均一化し、安定した再現性に優れた低抵抗化を確保するのに効果がある。

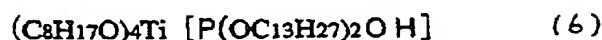
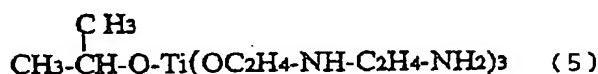
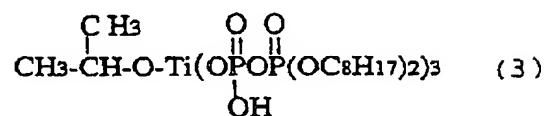
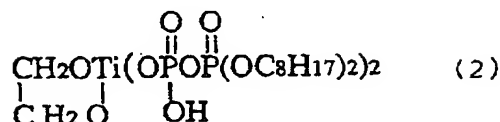
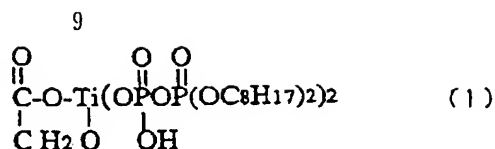
【0038】このチタン化合物は、これを使用する場合、金属微粉末と黒色粉末との合計量に対して0.1~5重量%、好ましくは0.2~2重量%の量で使用するのがよい。0.1重量%未満では上記の効果を得ることができず、5重量%を超えると、粉末粒子間における電子パスが阻害されて、導電性が低下する。

【0039】本発明で使用できるアルコキシチタンの例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラステアロキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、ならびにジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジヒドロキシ・ビス(ラクタト)チタン、チタン- $\gamma$ -プロポキシオクチレングリコレート等のトリ、ジもしくはモノアルコキシチタンが挙げられる。好ましいのはテトラアルコキシチタンである。アルコキシチタンはその加水分解物として使用することもできる。アルコキシチタンの加水分解は、アルコキシシランの加水分解と同様に実施できる。

【0040】一方、チタンカップリング剤の例には、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、トリス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネートなどがある。好ましいチタンカップリング剤は、次の構造式(1)~(8)で示されるものである。

【0041】

【化1】



【0042】この下層の導電層形成用塗料は、所望により塗料に添加可能な各種の添加剤を1種または2種以上さらに含有しうる。このような添加剤としては、特に黒色粉末の分散性向上に有効な界面活性剤（カチオン系、アニオン系、ノニオン系）、アルコキシシランの加水分解を促進させるための酸などがある。

【0043】後述するように、下層の導電層は1000 nm以下の薄膜で十分であるので、かかる薄膜が採用した塗布法で容易に得られるような粘度となるように、必要に応じて塗料を希釈する。一般に、本発明の塗料の粘度は0.8~10 cps、特に0.9~5 cpsの範囲が好ましい。

【0044】塗料の塗布は、スプレー法、スピコート法、浸漬法などによって行うことができるが、成膜精度の点からスピコート法が最も好ましい。塗布は、乾燥後に20~1000 nm、特に30~600 nmの範囲の膜厚の下層導電層が形成されるように行うことが好ましい。膜厚が20 nm未満では導電性や低反射性を十分に付与できず、1000 nmより厚くなると、膜の透明性（可視光透過率）が損なわれる上、クラック等を生じて密着性が低下し、膜が剥がれ易くなる。

【0045】塗布後の焼付けは、特に透明基体がブラウン管である場合には、ブラウン管の寸法精度、蛍光体の脱落防止のため、250℃以下、好ましくは200℃、さらに好ましくは180℃以下に加熱することにより行う。透明基体がブラウン管以外のものである場合には、その基

体材質に許される範囲内でこれより高い乾燥温度を採用してもよい。

【0046】こうして形成された、シリカ質マトリックス中に金属微粉末と黒色粉末とを含有する下層の導電層の上に、シリカ質の上層を形成する。上層形成用の塗料は、アルコキシシランまたはその加水分解物の溶液から構成したものでよく、塗布後のアルコキシシランの加水分解を促進させるため、塗料に酸を少量添加してもよい。上層用の塗料は粉末を含有していないので、粘度を高くするため、アルコキシシランの加水分解物を使用の方が好ましい。この塗料の好ましい粘度は1~5 cpsである。溶媒や酸の種類、塗布方法、塗布後の焼付け温度は、下層形成用の塗料について説明したものと同様でよい。

【0047】粉末を含有しないシリカ質の上層皮膜は、下層に比べて屈折率が低く、それにより従来の導電性2層膜と同様に、低反射性の2層膜が得られる。この機能に好ましい上層皮膜の膜厚は20~150 nm、特に50~120 nmである。

【0048】第2の方法：第2の方法では、下層の導電層の形成に用いる塗料は、バインダーとして機能するアルコキシシランを含有しない。即ち、適用な溶媒に金属微粉末と黒色粉末とを分散させることにより調製した塗料を用いる。

【0049】使用する溶媒は、金属微粉末と黒色粉末を



分散させることができれば特に制限されず、有機溶媒および水から選んだ1種もしくは2種以上の溶媒でよい。使用可能な有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類などが挙げられる。

【0050】第2の方法でも、好ましい溶媒はアルコール性溶媒、即ち1種もしくは2種以上のアルコール、またはアルコールと他の有機溶媒（上記のケトン系溶媒が好ましい）および／または水を混合した混合溶媒である。

【0051】溶媒、特にアルコール性溶媒には、少なくとも1種のアルコキシエタノールまたはβ-ジケトンを含ませておくことが好ましい。アルコキシエタノールおよびβ-ジケトンは、導電性微粉末粒子間の結合を強化する作用があり、下層導電層形成用のバインダーを含有しない塗料の成膜性を高める。それにより、成膜精度が向上し、表面がより平滑になって、ヘーズや反射率が低下した下層の導電層が得られる。

【0052】アルコキシエタノールの例としては、2-メトキシエタノール、2-(メトキシエトキシ)エタノール、2-エトキシエタノール、2-(n-, iso-)プロポキシエタノール、2-(n-, iso-, tert-)ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-(n-, iso-)プロポキシ-2-プロパノール、2-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシ-2-プロパノール等が挙げられ、β-ジケトンの例には、2,4-ペンタンジオン(=アセチルアセトン)、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-イソプロブール-2,4-ペンタンジオン、2,2-ジメチル-3,5-ヘキサンジオン等がある。β-ジケトンとしてはアセチルアセトンが好ましい。

【0053】第1の方法でも説明したように、下層の導電層形成用の塗料は、溶媒と上記2種類の粉末以外に、膜補強剤として、アルコキシチタン（その加水分解物でもよい）およびチタンカップリング剤から選ばれた少なくとも1種のチタン化合物を含有することが好ましい。このチタン化合物の種類や添加量は、第1の方法について説明した通りである。

【0054】この塗料はさらに、他の添加成分を含有していてもよい。かかる添加成分の例には、界面活性剤（カチオン系、アニオン系、ノニオン系）、pH調整剤（有機酸または無機酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクチル酸、塩酸、硝酸、過塩素酸等、或いはアミン）、少量の有機樹脂などがある。

【0055】この塗料の粘度は好ましくは0.8~10 cps、より好ましくは0.5~5 cpsである。塗料中に分散させた金属微粉末と黒色粉末の分散安定性を良好に保持するには、液pHが4.0~10、特に5.0~8.5の範囲内であることが好ましい。

【0056】この塗料の塗布方法および形成される2種類の粉末からなる下層皮膜の膜厚は、第1の方法と同様でよい。塗料がバインダーを含有していないため、この塗料から形成される粉末皮膜の膜厚は塗料中の金属微粉末と黒色粉末の合計濃度に依存する。従って、この合計濃度は、使用する塗布方法に応じて、所定の膜厚の下層皮膜が形成されるように選択すればよいが、通常は0.5~20重量%の範囲内であり、好ましくは1.0~5重量%の範囲内である。

【0057】下層の導電層形成用の、アルコキシシランを含有しない塗料を基体表面に塗布した後、適宜手段で溶媒を蒸発させ、実質的に上記2種類の粉末からなる皮膜を基体上に形成する。この溶媒の蒸発は、使用した溶媒の沸点に応じて、無加熱または加熱により実施することができる。例えば、塗布をスピコート法で行う場合には、溶媒の種類にもよるが、回転時間を十分にとれば、加熱せずに回転中に溶媒を蒸発させることができる。なお、溶媒の蒸発は完全に行う必要はなく、溶媒が一部残っていてもよい。

【0058】その後、上層形成用の塗料を塗布する。この塗料は、第1の方法と同様に、アルコキシシランまたはその加水分解物の溶液からなり、使用する溶媒は第1の方法に用いる塗料と同様でよい。第2の方法では、上層形成用の塗料が、下層の粉末皮膜の粒子間の間隙に浸透し、この塗料の塗布後に上層と下層を一度に焼付けることにより、粉末がシリカで緊密に結合された高屈折率の下層の導電層が形成される。一方、下層に浸透しなかった上層塗料が、この導電層を被覆する低屈折率のシリカ質の上層を形成するので、目的とする低反射性が確保される。所望により、浸透性の調整のための界面活性剤などの添加剤を、この塗料に添加することができる。

【0059】第2の方法では、下層と上層の焼付けを一度に実施するので、焼付け中のアルコキシシランの加水分解を促進させるため、アルコキシシランを加水分解物として用いることが好ましく、特にシリカゾルと呼ばれる状態のものを使用することが好ましい。シリカゾルは、アルコキシシランを酸触媒（好ましくは塩酸または硝酸）の存在下で室温または加熱下に加水分解させることにより調製することができる。

【0060】シリカゾルを使用する場合、上層形成用の塗料中のシリカゾル濃度は、SiO<sub>2</sub>換算で0.5~2.5重量%の範囲内が好ましい。この塗料の粘度は好ましくは0.8~10 cps、より好ましくは1.0~4.0 cpsである。シリカゾル濃度が低すぎると、下層の粉末の結合や上層の膜厚が不十分となり、高すぎると成膜精度が低下し、



上層の膜厚の制御が困難となる。また、この塗料の粘度が高すぎると、シリカゾルが下層の粉末粒子間の隙間に十分に含浸しなくなり、導電性が低下する上、成膜精度が低下して、上層の膜厚の制御も困難となる。上層の塗布方法、膜厚、塗布後の焼付け温度は、第1の方法と同様でよい。第2の方法では、塗料の塗布は2回行うが、スピンコート法で塗布すれば、1台のスピンコーター上で順に下層用塗料と上層用塗料を滴下することにより連続的に塗布を実施でき、その後一度に焼付けを行うため、実質的には1回の塗布と同様の単純な作業工程で実施することができる。

【0061】第2の方法で形成した本発明の2層膜構造の透明黒色性導電膜の厚み方向の断面を調査した結果、下層の導電層における粉末の含有率が、上層との界面から急激な増大を見せるのではなく、緩やかに増大することが判明した。一方、第1の方法で形成した場合には、下層の導電性の粉末の含有率は、上層との界面から急激に増大する。

【0062】第2の方法で形成した2層膜構造の方が、下層の導電層の膜厚が変動した時の可視光最低反射率の変動が少ないという特徴がある。即ち、反射率は、膜厚(nm)×屈折率の値が $\lambda/4$  ( $\lambda$ は入射光線の波長nm)に等しい時に最低になるが、第2の方法で形成した2層膜では、下層の膜厚がこの値から大きく外れても、可視光最低反射率を低く保つことができる。一方、第1の方法は、各層ごとの膜厚の制御が容易であり、可視光最低反射率が最も低くなるように上層と下層の膜厚を容易に制御できるという特徴がある。

【0063】いずれの方法で形成しても、本発明の2層膜構造の透明黒色性導電膜は、低抵抗で、黒色味を帯びた透明性を保持し、低反射性という光学的特徴を持つ。この透明黒色性導電膜の導電性は、下層中の金属微粉末の種類とその配合量(黒色粉末との割合)に応じて大きく変動し、膜の表面抵抗は一般に $10^0 \Omega/\square$ 台から $10^5 \Omega/\square$ 台の範囲内で変化する。従って、要求される電磁波シールド性の程度に応じて、金属微粉末の種類と配合量を選択すればよい。導電性粉末としてITO粉末を使用した場合には、 $10^3 \Omega/\square$ 台の表面抵抗がせいぜいであったので、本発明により金属微粉末を使用することで、さらに導電性を $10^0 \Omega/\square$ 台の表面抵抗まで高めることができる。

【0064】また、本発明の透明黒色性導電膜は、下層の導電層に黒色粉末を含有するため、従来の2層膜のような青～紫味または赤～黄色味が解消され、実質的に無色である。この導電膜は、下層が金属微粉末や黒色粉末を密に含有しているにもかかわらず、ヘーズが1%未満、全光線透過率が60%以上という、実用に十分な透明性を保持しており、また上層に低屈折率のシリカ層を有するので、1%未満という低い可視光最低反射率を示すことができる。また、黒色味を帯びていることにより、

映像のコントラストを高めることができる。

【0065】

【実施例】

(実施例1) 本実施例では、上述した第2の方法により2層構造の透明黒色性導電膜をガラス基体上に形成した。

【0066】下層形成用の塗料

イソプロパノール/2-iso-プロポキシエタノールの重量比80/20の混合溶媒に、表1に示す種類および割合で金属微粉末と黒色粉末を、場合により表1に示す種類および量のチタン化合物と共に加え、直径0.3 mmのジルコニアビーズを用いてペイントシェーカーで混合することにより2種類の粉末を溶媒中に分散させ、アルコキシシランを含有しない下層形成用の塗料を調製した。この塗料中の金属微粉末と黒色粉末は、いずれも平均一次粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 以下であり、塗料はこの2種類の粉末を合計0.7~3.2重量%の量で含有し、塗料の粘度は1.0~1.6cpsの範囲内であった。

【0067】表1に用いたチタン化合物の記号の意味は次の通りである。

a: イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート [上記構造式(3)の化合物]、

b: テトラ (2,2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイトチタネート [上記構造式(8)の化合物]、

c: ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシセテートチタネート [上記構造式(1)の化合物]。

【0068】比較のために、金属微粉末に代えて、下記のITO粉末またはATO粉末を含有する塗料を同様に調製した。

ITO粉末: Snドープ量5モル%、平均一次粒子径0.02  $\mu\text{m}$ 、

ATO粉末: Sbドープ量5モル%、平均一次粒子径0.02  $\mu\text{m}$ 。

【0069】上層形成用塗料

エトキシシラン (エチルシリケート) を、少量の塩酸と水を含有するエタノール中で60℃に1時間加熱して加水分解させ、シリカゾルを合成した。得られたシリカゾル溶液を、エタノール/イソプロパノール/ブタノールの重量比5:8:1の混合溶媒で希釈して、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度が0.70重量%、粘度が1.65 cpsの塗料を調製した。

【0070】成膜方法

100 mm×100 mm×厚さ3 mmの寸法のソーダライムガラス (青板ガラス) からなる基体の片面に、スピンコーターを用いて、下層形成用塗料と上層形成用塗料を順に滴下して成膜した。各塗料とも、滴下量は5~10 g、回転数は140~180 rpm、回転時間は60~180 秒の範囲内であった。その後、基体を大気中において170℃に30分間加熱して塗膜を焼付け、ガラス基体上に透明黒色性導電膜を形成した。得られた膜の特性を次のようにして評価し

た。

### 【0071】膜特性の評価

膜厚：各層の膜厚はSEM断面により測定した。

表面抵抗：四探針法（ロレスタAP：三菱油化製）により測定した。

光透過率（全可視光線透過率）：自記分光光度計（U-4000型：日立製作所製）により測定した。

ヘーズ：ヘーズメーター（HGM-3D：スガ試験機製）により測定した。

【0072】可視光最低反射率：ガラス基体の背面に、10 黑色ビニールテープ（No. 21：日東電工）を貼り、50℃で30分保温してブラックマスクを形成した後、自記分光光度計によって12°の正反射による可視域波長の反射スペ\*

\*クトルを測定した。この反射スペクトルから、視感度の高い500～600 nmにおける反射率の最小値を求め、これを最低反射率とした。

【0073】以上の試験結果も表1に併せて示す。また、試験No. 7の本発明例の透明黒色性導電膜（Ag微粉末とチタンブラック粉末とを含有）の透過スペクトルおよび反射スペクトルを図1(a) および(b)に、試験No. 13の比較例の透明黒色性導電膜（ITO粉末とチタンブラック粉末とを含有）の透過スペクトルおよび反射スペクトルを図2(a) および(b)に示す。

【0074】

【表1】

区 分	試 験 No.	下層形成用塗料の組成（部は重量部、残部は溶媒）						膜 厚 (nm)		膜 特 性				
		金 属 微 粉 末		黒 色 粉 末		粉末 合計 wt%	チタン化合物		下層 導電層	上層 シタ層	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	光 透過率 (%)	ヘーズ (%)	最低 反射率 (%)
		種 類	部	種 類 <sup>1</sup>	部		種類	wt%						
本 発 明 例	1	Cu	95	TiO <sub>2</sub> . <sub>0.8</sub> No. <sub>0.4</sub>	5	2.8	a	1.0	530	85	$1.5 \times 10^3$	75.5	0.6	0.98
	2	Cu-Ag <sup>3</sup>	85	"	15	3.1	なし	—	600	65	$7.0 \times 10^2$	68.8	0.7	0.95
	3	Ni	77	"	23	3.2	b	2.0	220	70	$5.5 \times 10^3$	69.5	0.8	0.91
	4	Ni-Ag <sup>4</sup>	80	"	20	1.8	なし	—	280	75	$8.5 \times 10^2$	60.8	0.7	0.93
	5	W/Ag <sup>5</sup>	85	TiO <sub>2</sub> . <sub>2.1</sub> No. <sub>0.9</sub>	15	2.2	なし	—	210	80	$1.0 \times 10^3$	63.3	0.6	0.90
	6	Ag-Pd/ATD <sup>6</sup>	20	"	80	2.0	c	0.1	70	95	$2.1 \times 10^4$	81.1	0.4	0.76
	7	Ag	80	TiO <sub>2</sub> . <sub>0.8</sub> No. <sub>0.4</sub>	20	2.4	c	0.1	92	105	$1.3 \times 10^3$	68.8	0.3	0.68
	8	Ag	65	"	35	1.4	なし	—	84	95	$3.5 \times 10^3$	80.5	0.3	0.78
	9	Ag	83	マグネタイト	17	1.6	なし	—	68	90	$7.5 \times 10^2$	71.8	0.4	0.71
	10	Ag	70	カーボンブラック	30	1.8	なし	—	105	85	$6.6 \times 10^2$	70.1	0.3	0.77
	11	Au-Pd <sup>7</sup>	5	TiO <sub>2</sub> . <sub>2.1</sub> No. <sub>0.9</sub>	95	0.7	なし	—	65	90	$6.1 \times 10^3$	77.8	0.3	0.85
比 較 例	12	ITO	100	なし	—	1.7	なし	—	95	90	$9.8 \times 10^3$	96.8	0.1	0.81
	13	ITO	85	TiO <sub>2</sub> . <sub>0.8</sub> No. <sub>0.1</sub>	15	2.2	なし	—	80	85	$5.5 \times 10^4$	97.0	0.2	0.77
	14	ATO	88	"	12	2.0	なし	—	110	90	$7.6 \times 10^4$	86.7	0.3	0.89

（注）1：チタンブラックはTiO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の組成で示す；

3：Cu-45wt%Ag合金；

4：Ni-68wt%Ag合金；

5：W28wt%とAg72wt%との混合粉末；

6：Ag-60wt%Pd合金70wt%とATO30wt%との混合粉末、

2：金属微粉末と黒色粉末の合計量に対する重量%；

7：Au-20%Pd合金

【0075】表1からわかるように、本発明例では、下層導電層の膜厚が約65～600 nmの広い範囲にわたっている（入/4から大きくはずれる場合がある）にもかかわらず、得られた導電膜は1%以下の可視光最低反射率、1%以下のヘーズ、60%以上の全可視光線透過率を示し、視認性に優れた低反射性の膜であることがわかる。また、膜の表面抵抗は、金属微粉末の種類や黒色粉末との割合によって、 $10^3 \Omega/\square$ 台から $10^5 \Omega/\square$ 台まで広範囲に変動した。即ち、要求される電磁波シールド性に応じて膜の導電性を変化させることができ、厳しい電磁波シールド性を満たすのに必要な  $10^3 \sim 10^4 \Omega/\square$  台の表面抵抗を持つ、非常に低抵抗の透明黒色性導電膜も得ることができることがわかる。

【0076】これに対し、導電性粉末としてITO粉末を使用した場合には、透明性は高くなるものの、導電性がせいぜい $10^3 \Omega/\square$ 台の表面抵抗と低く、厳しい電磁波シールド性の要求を満たすことができないことがわか

る。ATO粉末を使用した場合には、表面抵抗が $10^4 \Omega/\square$ 台と非常に高く、帯電防止能は付与できても、電磁波シールド性は発揮しえない。

【0077】図1(a)に示す本発明例の透明黒色性導電膜（導電性粉末がAg粉末）の透過スペクトルから、透過率が可視域全体で約65%前後のほぼ一定に抑えられているので、膜が黒色味を帯びていることがわかる。また、図1(b)に示すこの透明黒色性導電膜の反射スペクトルを図2(b)に示す比較例（導電性粉末がITO粉末）の反射スペクトルと比較すると、可視域末端の400 nmおよび800 nm付近の反射率は、本発明例の導電膜の方が比較例より低く、低反射性による視認性の向上効果は、ITO粉末を使用した場合よりかえって大きくなることがわかる。

【0078】（実施例2）本実施例では、上述した第1の方法により2層構造の透明黒色性導電膜をガラス基体上に形成した。

## 【0079】下層形成用の塗料

バインダーとしてテトラエトキシシラン（エチルシリケート）を、金属微粉末と黒色粉末の合計量100重量部当たり、 $\text{SiO}_2$ 換算で10重量部の割合で添加し、さらに加水分解触媒として少量の塩酸を添加した以外は、実施例1と同様であった。

## 【0080】上層形成用の塗料

実施例1と同様であった。

## 成膜方法

スピンコーターで下層形成用塗料を基体上に塗布した \* 10

\* 後、上層形成用の塗料をスピンコーターで塗布する前に、大気中50℃に5分間加熱して下層の焼付けを実施した以外は、実施例1と同様であった。

【0081】得られた2層構造の黒色導電性微粉末の膜構造および試験結果を表2にまとめて示す。表2から、第1の方法によっても、実施例1に示した第2の方法により成膜したのと同様の性質を持つ透明黒色性導電膜が得られることがわかる。

## 【0082】

【表2】

区分	試験No.	下層形成用塗料の組成（部は重量部、残部は溶媒）								膜厚 (nm)		膜特性			
		金属微粉末		黒色粉末		粉末合計 wt%	シリケート wt%	有機化合物		下層 導電層	上層 シリケート層	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	光透過率 (%)	ヘーズ (%)	最低反射率 (%)
		種類	部	種類	部			種類	wt%						
本発明例	1	Ag	80	$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	20	1.4	0.14	なし	—	54	85	$1.8 \times 10^3$	61.2	0.7	0.51
	2	Ag	85	カーボンブラック	15	1.6	0.16	c	0.10	68	80	$8.6 \times 10^3$	60.8	0.4	0.38
	3	Ag	90	$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10	1.0	0.10	なし	—	52	82	$2.0 \times 10^3$	64.1	0.6	0.39

（注）1：チタンブラックは  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の組成で示す； 2： $\text{SiO}_2$ 換算wt%； 3：金属微粉末と黒色粉末の合計量に対する重量%。

## 【0083】

【発明の効果】本発明の透明黒色性導電膜は、導電性粉末として使用する金属微粉末の種類や配合量によって  $10^0 \Omega/\square$  から  $10^5 \Omega/\square$  までの広範囲の表面抵抗値を有し、要求される電磁波シールド性のレベルに応じて導電性を調整することができ、厳しい電磁波シールド性の要求にも応えることができる。

【0084】また、この透明黒色性導電膜は、従来より問題になっていた紫～青味または赤～黄色味の反射光がなく、金属微粉末を含有するにもかかわらず、可視光最低反射率が1%以下、ヘーズが1%以下、全可視光線透過率が60%以上、好ましくは70%以上という、低反射性と十分な透明性を備えている。従って、本発明の透明黒色性導電膜をブラウン管のフロントパネルのガラス表面に形成することによって、反射による外部映像の映り込みが防止できると同時に、特にパソコン用CRTおよび※

※大型TV用ブラウン管で問題となっている電磁波の漏洩を確実に防止できる高度の電磁波シールド性をブラウン管に付与できる。また、膜が黒色味を帯びているので、映像のコントラストが向上する。

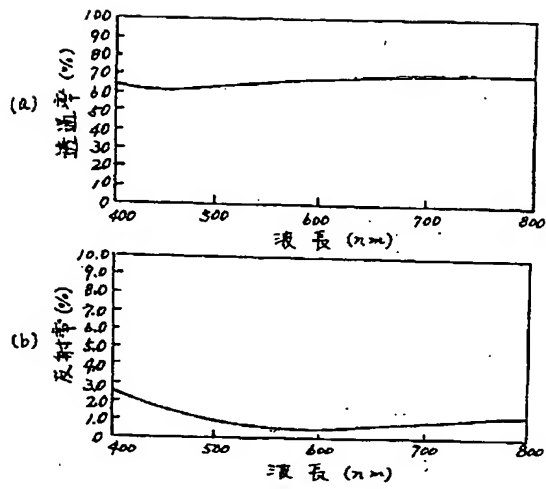
【0085】従って、本発明の透明黒色性導電膜は、ブラウン管の視認性とコントラストの向上により映像を見やすくするだけでなく、電磁波の漏洩による人体への悪影響やコンピューター誤動作の防止にも役立つ。

## 【図面の簡単な説明】

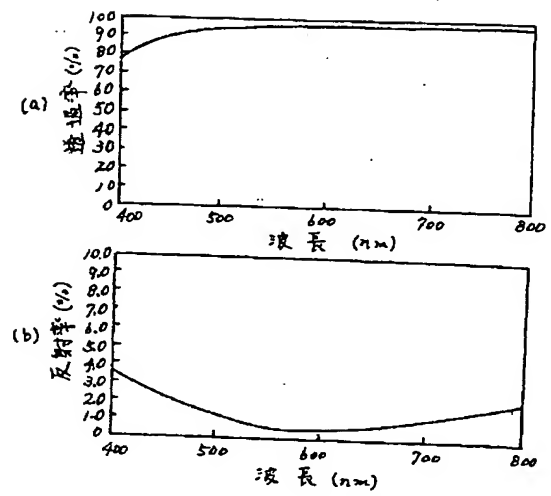
【図1】図1(a)は実施例で作製した本発明の透明黒色性導電膜の透過スペクトルを、図1(b)は同じく反射スペクトルを示す。

【図2】図2(a)は実施例で作製した比較用の透明黒色性導電膜の透過スペクトルを、図2(b)は同じく反射スペクトルを示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

H 0 1 B 1/22  
5/14  
H 0 1 J 9/20  
29/88  
H 0 5 K 9/00

H 0 1 B 5/14 A  
H 0 1 J 9/20 A  
29/88  
H 0 5 K 9/00 V  
G 0 2 B 1/10 A